

# Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的研究

程建锋<sup>1</sup>, 杨文玲<sup>1</sup>, 刘红梅<sup>1</sup>, 段洪良<sup>1</sup>, 黄群贤<sup>2</sup>, 董亚荣<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

**[摘要]** 研究了用 Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的影响因素及适宜工艺条件。试验表明, 用 Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的最佳实验条件: 反应温度为 25 °C、pH 为 3.0、FeSO<sub>4</sub> 投加量为 10 mL/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 30 mL/L、氧化时间为 2.0 h。在此条件下, 其对 COD 的平均去除率达 51.09%。

**[关键词]** 阿奇霉素废水; Fenton 试剂; 化学氧化

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2009)08-0066-03

## Study on the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent

Cheng Jianfeng<sup>1</sup>, Yang Wenling<sup>1</sup>, Liu Hongmei<sup>1</sup>, Duan Hongliang<sup>1</sup>, Huang Qunxian<sup>2</sup>, Dong Yarong<sup>2</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The influential factors and suitable process of the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent have been studied. By means of experiments, the best operating conditions of the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent are determined as follows: the reaction temperature is 25 °C, pH=3.0, FeSO<sub>4</sub> dosage 10 mL/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage 30 mL/L, and the oxidation time should last for 2.0 h. The average COD removal rate is up to 51.09%.

**Key words:** azithromycin wastewater; Fenton reagent; chemical oxidation

阿奇霉素(AM)<sup>[1]</sup>是一个 15 元环大环内酯类抗生素, 它已经广泛用于临床治疗呼吸道、泌尿道、皮肤和软组织等感染, 是目前国内消耗量最大的抗生素类药物之一。但是, 在阿奇霉素生产过程中有大量的工业废水产生, 其废水具有成分复杂、含有难降解物质、残余抗生素、色度深、pH 高、可生化性差

等特点。目前, 国内外对抗生素类工业废水的处理主要采用好氧、厌氧或厌氧—好氧的生物处理方法。然而, 由于废水中含有大量生物毒性物质, 只依靠生化法处理, 效果不稳定, 出水很难达到行业排放标准<sup>[2]</sup>。需要对抗生素生产废水进行生化前预处理, 方法主要包括: 物化法、生物法及几种技术的组

(12):1501-1507.

[11] Mahramanlioglu M, Kizileikli I, Bicer O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth[J]. J. Fluor. Chem., 2005, 115(1):41-47.

[12] Greenleaf J E, Lin J, Sengupta A K. Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water[J]. Environmental Progress, 2006, 25(4):300-312.

[13] Greenleaf J E, Cumbal L, Staina I, et al. Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration[J]. Process Safety and Environmental

Protection, 2003, 81(2):87-98.

[14] Cumbal L, SenGupta A K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: Role of donnan membrane effect[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(17):6508-6515.

[15] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(18):4182-4189.

**[作者简介]** 刘振中(1979—), 在读博士生, 讲师, 研究方向: 水理论理与技术。电话:13755797758, E-mail:liuzz79@126.com.

**[收稿日期]** 2009-05-25(修改稿)

合等<sup>[3]</sup>。Fenton 氧化法具有操作过程简单、反应物易得、费用低、无需复杂设备、对后续的生化处理无毒害作用等优点<sup>[4]</sup>,但用其处理阿奇霉素废水的研究尚无报道,国内仅有 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化处理阿奇霉素模拟废水的报道<sup>[5-6]</sup>。通过对阿奇霉素废水进行氧化处理,可有效降低 COD,提高废水的可生化性。所以笔者研究采用 Fenton 氧化法处理阿奇霉素废水,具有重要的现实意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂和废水

仪器:精密电子天平(美国双杰兄弟集团有限公司仪器厂);恒温水浴锅(江苏金坛市宏华仪器厂);增力电动搅拌机(上海标本模型厂)。

试剂:质量分数为 30% 的双氧水(天津市巴斯夫化工有限公司);七水合硫酸亚铁(天津市标准科技有限公司);氢氧化钠、浓硫酸,均为分析纯。

### 1.2 实验废水

实验废水取自某制药厂阿奇霉素生产过程产生的综合废水,COD 为 25 600 mg/L,pH 为 9~10,色度深,呈黄色。

### 1.3 实验方法

将 200 mL 阿奇霉素混合废水,置于 500 mL 烧杯中,用硫酸调节 pH 至酸性,向溶液中依次加入适量的 1 mol/L 硫酸亚铁溶液和质量分数为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌,反应结束后,用配置好的氢氧化钠调节 pH 为 8~9,静止后,取滤液测 COD。

### 1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾(GB 11914—1989)法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 COD 去除率的影响

在 200 mL 废水中,于 25 ℃投加 2 mL 1 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub> 和 6 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌 2 h,用硫酸溶液调 pH。改变 pH,考察 pH 对 COD 去除率的影响,实验结果如图 1 所示。

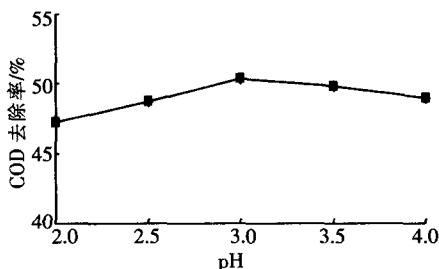


图 1 pH 对 COD 去除率的影响

Fenton 试剂在酸性条件下的氧化性最强,一般

其最佳 pH 范围为 3~5,pH 过高,根据 Fenton 试剂的作用机理<sup>[7]</sup>,Fe<sup>2+</sup>易形成 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体,pH 过低时,H<sup>+</sup>与 HO·反应生成 H<sub>2</sub>O,不利于反应的进行。当 H<sup>+</sup>的浓度增加,Fe<sup>2+</sup>的再生受到抑制。由图 1 可以看出,pH 为 3.0 时,COD 去除率最高。当 pH 超过 3.0 以后,随 pH 增大 COD 去除率下降。

### 2.2 Fe<sup>2+</sup>用量对 COD 去除率的影响

取 200 mL 废水,在 25 ℃,pH 为 3.0、投加 6 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、搅拌 2 h 的条件下,改变 Fe<sup>2+</sup>投加量,考察 Fe<sup>2+</sup>投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 2 所示。

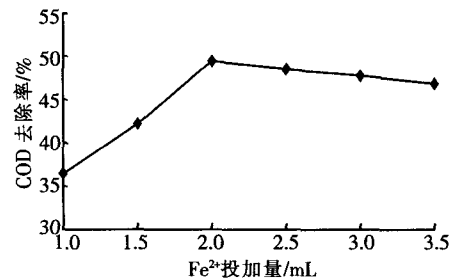


图 2 Fe<sup>2+</sup>投加量对 COD 去除率的影响

由图 2 可知,随着 Fe<sup>2+</sup>投加量逐渐增加,COD 去除率先增后减,但 COD 去除率下降并不多。根据 Fenton 试剂的作用机理,Fe<sup>2+</sup>是催化产生 HO·的必要条件,Fe<sup>2+</sup>的浓度过低时,HO·的产生量和产生速度都很小,反应速度受到抑制。Fe<sup>2+</sup>过量,Fe<sup>2+</sup>和 HO·反应,降低了双氧水的利用率,同时容易产生大量的污泥,导致出水颜色变深。所以维持水样中适当的 Fe<sup>2+</sup>浓度将会有利于反应的进行,从而提高 COD 去除率。

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对 COD 去除率的影响

取 200 mL 废水,在 25 ℃,pH 为 3.0、投加 2 mL 1 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub>、搅拌 2 h 的条件下,改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量,考察 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 3 所示。

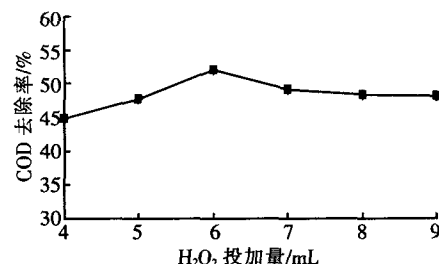


图 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对 COD 去除率的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量与 Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的有效性和经济性有关。由图 3 可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

的投加量为 6 mL 时, COD 去除率达 51.96%。继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 本身是 HO· 的清除剂, 这使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用率降低。原因是过高的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会抑制 Fe<sup>3+</sup> 被还原, 进而影响 HO· 的产生, 并且会强化 HO· 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应, 导致 COD 去除率降低。

#### 2.4 反应时间对 COD 去除率的影响

取 200 mL 废水, 在 25 ℃、pH 为 3.0、投加 2 mL 1 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub> 和 6 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的条件下, 改变反应时间, 考察反应时间对 COD 去除率的影响, 实验结果如图 4 所示。

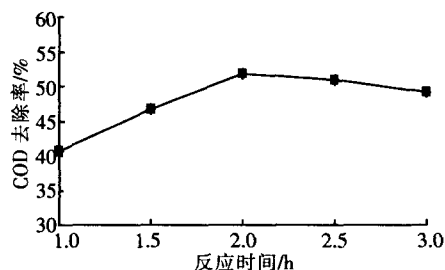


图 4 反应时间对 COD 去除率的影响

Fenton 试剂处理难降解废水所需时间主要由 HO· 的产生率及其与有机物的反应速率的大小决定。由图 4 可以看出, 随着反应时间的增加, COD 去除率逐渐增大, 到 2.0 h 以后, COD 去除率趋缓。反应前期去除率增大较快, 后期去除率增加趋缓, 这种现象可归结为反应动力学上反应速度的降低。因此整个实验的反应时间选择为 2.0 h 是合理的。

#### 3 验证实验

实验验证由以上单因素实验确定的最佳工艺条件, 结果见表 1。

表 1 验证实验结果

实验号	pH	Fe <sup>2+</sup> 投加量/mL	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 投加量/mL	反应时间/h	COD 去除率/%	COD 平均去除率/%
1	3.0	2	6	2.0	49.06	
2	3.0	2	6	2.0	51.36	51.09
3	3.0	2	6	2.0	52.85	

由表 1 可知, 最佳工艺条件: pH 为 3.0, FeSO<sub>4</sub> 投加量 2 mL, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 6 mL, 反应时间 2.0 h。在此条件下, 其对 COD 的平均去除率为 51.09%。

#### 4 结论

(1) Fenton 试剂处理阿奇霉素生产过程产生的综合废水, 在 pH 为 3~5 条件下, 有利于 Fenton 试剂氧化降解废水中的有机物。该方法能有效降低废水中的 COD, 提高废水的可生化性。

(2) Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的最佳工艺条件: 反应温度为 25 ℃ 时, pH 为 3.0, 1 mol/L FeSO<sub>4</sub> 投加量为 10 mL/L, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 30 mL/L, 氧化时间为 2.0 h。在此条件下, 其对 COD 的平均去除率为 51.09%。

#### [参考文献]

- [1] Bright G M, Nagel A A, Bordner J, et al. Synthesis, in vitro and in vivo activity of novel 9-deoxo-9a-AZA-homoerythromycin A derivatives; a new class of macrolide antibiotics, the azalides [J]. J. Antibio., 1988, 41(8):1029-1047.
- [2] 顾俊环, 王志, 樊智锋, 等. 化学氧化法处理抗生素制药废水[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(4):291-294.
- [3] 王亚卿, 王路光, 王靖飞, 等. 抗生素生产废水生化预处理技术进展[J]. 工业水处理, 2007, 27(10):17-20.
- [4] Lunar L, Sicilia D, Rubio S, et al. Identification of metal degradation products under Fenton reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometer[J]. Water Res., 2000, 34(13):3400.
- [5] 廖禹东, 张宁. TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解含阿奇霉素废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(12):77-79.
- [6] 郭忠, 张宁, 廖禹东. Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解含阿奇霉素废水的研究[J]. 应用化工, 2007, 36(10):1000-1002.
- [7] Walling C. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide acid solution[J]. Int. J. Chem. Kim., 1971(6):507-516.

[作者简介] 程建锋 (1978—), 河北科技大学在读硕士研究生, 助理工程师, 主要研究方向为分离技术的研究与应用。电话 13833473401, E-mail: jianfeng20080808@126.com。

[收稿日期] 2009-04-08 (修改稿)

## · 国内外水处理技术信息 ·

### 反渗透膜用阻垢剂及其制备方法——姜全红, 武剑. CN101138705

本发明涉及一种反渗透膜用阻垢剂及其制备方法。反渗透膜用阻垢剂主要成分包括: 无磷聚羧酸类阻垢分散剂质量分数 4%~40%, 无磷丙烯酸多元共聚物质量分数 2%~20%, 低磷膦酸质量分数 1%~5%, 余量为纯净水。该阻垢剂的制备方法: 将无磷聚羧酸类阻垢分散剂、

无磷丙烯酸多元共聚物按比例依次加入, 加入部分纯净水搅拌均匀; 料液加热到 (50±1) ℃, 保温 2 h, 然后降温到 (22±1) ℃; 按比例加入低磷膦酸并补齐应加入的纯净水量。本发明可通用于反渗透、超滤、纳滤等各种膜水处理系统。